

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

УДК 678.067.5

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРОВ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХЛОРСОДЕРЖАЩЕГО ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА

А.Ю. Зарубина, аспирант, К.С. Пахомов, аспирант, *Ю.В. Антипов,

главный химик, И.Д. Симонов-Емельянов, заведующий кафедрой
кафедра Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов*Центральный научно-исследовательский институт специального машиностроения
(ЦНИИСМ), Хотьково, Московская область

e-mail: zaroubina@yandex.ru

Исследовано влияние низковязкого эпоксидного олигомера DER-330, активного разбавителя ДЭГ-1, жидкого отвердителя изо-МТГФА и температуры на реологические свойства хлорсодержащего эпоксидного олигомера марки ЭХД. Установлено, что, вводя модификаторы и изменяя температуру от 40 до 60 °С, вязкость хлорсодержащего эпоксидного олигомера можно варьировать в широких пределах от 0.1 до 60 Па·с.

The influence of the low-viscosity epoxy resin DER-330, the reactive solvent DEG-1, the liquid hardener iso-MTHFA, and temperature on the rheological properties of a chlorine-containing epoxy resin of ECD brand was studied. It was established that introducing modifiers and varying temperature from 40 to 60 °C enables varying the viscosity of the chlorine-containing epoxy oligomer in a wide range: from 0.1 to 60 Pa·s.

Ключевые слова: эпоксидные олигомеры, активный разбавитель, модификаторы, отвердитель, вязкость.

Key words: epoxy resin, reactive solvent, modifiers, hardener, viscosity.

Уникальные технологические и эксплуатационные свойства эпоксидных олигомеров (ЭО) предопределили их использование в качестве связующих и матриц для полимерных композиционных материалов (ПКМ) различного назначения: армированные конструкционные пластики, клеи, замазки, покрытия и др.

Из проблемных задач следует выделить повышение температуры стеклования и соответственно термостойкости и температуры эксплуатации ПКМ, которая достигается путем использования ЭО с жесткой молекулярной структурой, однако при этом существенно повышается вязкость (η), ухудшается смачивание, пропитка и технология переработки [1–4].

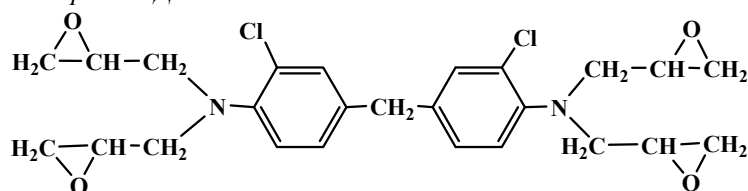
Для регулирования комплекса эксплуатационных характеристик высоковязких ЭО применяют жидкие низковязкие олигомеры, отвердители и различные модификаторы [4–9]. К сожалению, в этих работах мало внимания уделяется изучению реологических свойств эпоксидных олигомеров при их модификации низковязкими олигомерами и активными

разбавителями, хотя их изучение представляет актуальную задачу при организации и выборе технологических параметров процесса пропитки волокнистых наполнителей.

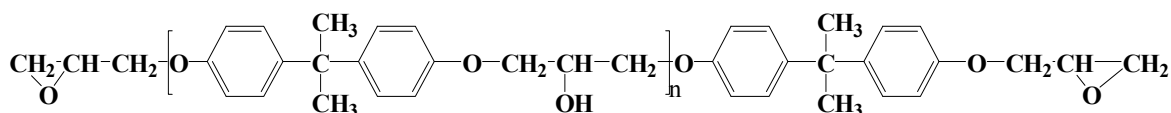
В данной работе исследовали реологические свойства высоковязкого хлор-содержащего ЭО марки ЭХД (ТУ 2225-607-11131395-2003), обеспечивающего пониженную горючесть, высокую влаго- и термостойкость полимерной матрицы, который модифицировали низковязким олигомером – диановый ЭО марки DER-330 (Dow Chemical) с молекулярной массой 364 и содержанием низкомолекулярной фракции 91 масс. %. В качестве компонентов полимерной композиции применяли модификатор – активный разбавитель – алифатический ЭО марки ДЭГ-1 (ТУ 2225-027-00203306-97) и жидкий отвердитель – изо-метилтетрагидрофталевый ангидрид (изо-МТГФА) с вязкостью 0.03-0.1 Па·с при 25 °С.

Химические формулы исходных компонентов приведены ниже:

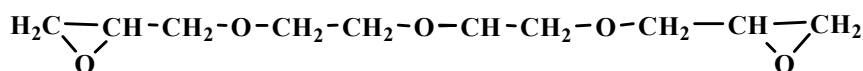
ЭО марки ЭХД



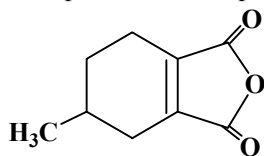
Диановый ЭО марки DER-330



Активный разбавитель алифатический ЭО марки ДЭГ-1 (диэтиленгликоль)



Отвердитель ангидридного типа – изо-МТГФА



С целью снижения вязкости связующего на основе хлорсодержащего ЭО вводили низковязкий ЭО марки DER-330 и активный разбавитель ДЭГ-1 в количестве 10, 20, 30 мас. %, жидкий отвердитель изо-МТГФА из расчета 0.85 моль на эпоксидный эквивалент. При увеличении содержания DER-330 и ДЭГ-1, как

правило, снижается температура стеклования и теплостойкость, прочность и модуль упругости и другие свойства ПКМ, что требует оптимизации состава полимерного связующего [1–4].

Основные характеристики исходных компонентов олигомерного связующего приведены в табл. 1.

Таблица 1. Основные характеристики исходных компонентов

Компонент	ММ _{ср}	Содержание, масс. %				
		эпоксидных групп	гидроксильных групп	летучих веществ, не более	иона хлора, не более	омыляемого хлора, не более
ЭХД	610-650	26.2 – 30.0	0.8-1.2	1.0	0.035	1.7
DER-330	352-370	23.2-24.4	0.1-0.2	-	-	-
ДЭГ-1	240-260	25-26	4.5-5	1.5	0.04	1.4

Для изучения влияния низковязкого ЭО, жидкого активного разбавителя и отвердителя, а также температуры на реологические свойства высоковязкого хлорсодержащего ЭО был выбран метод вискозиметрии. Исследования проводили на вискозиметре Brookfield DV-II+PRO [10, 11] при постоянных скоростях сдвига в температурном интервале 40-70°C. Выбор температуры обусловлен тем, что при 40°C эпоксидный олигомер ЭХД приобретает способность к течению, а технологический процесс пропитки волокнистого наполнителя связующим на основе ЭХД в промышленности ведут при температурах не более 70°C.

На рис. 1 приведены зависимости вязкости ЭХД, DER-330 [12] и их смесей от температуры. Видно, что значения вязкости эпоксидных олигомеров при 40°C различаются до 60 раз, и с повышением температуры до 70°C это различие становится значительно меньшим. Наибольшее снижение вязкости ЭХД и ее смесей с DER-330 достигается при повышении температуры на 10-20°C – в 4-10 раз от начального значения вязкости ЭХД (рис. 1).

Реологические зависимости для композиций ЭХД+ДЭГ-1 от температуры имеют аналогичную форму кривых, и вязкость меняется в 7.5-11 раз от начального значения (табл. 2). Необходимо отметить, что при температурах более 60°C вязкость для ЭХД+DER-330 изменяется в очень узком интервале (от 1.6 до 4.2 Па·с, а для

ЭХД+ДЭГ-1 – от 0.35 до 1.8 Па·с) и мало зависит от состава композиций. При введении низковязкого ЭО марки DER-330 (до 30 масс. %) вязкость уменьшается в 1.8-2.5 раза, а минимальное значение вязкости для смеси ЭХД+DER-330 составляет 1.6 Па·с (при 30 масс. % и T=70°C).

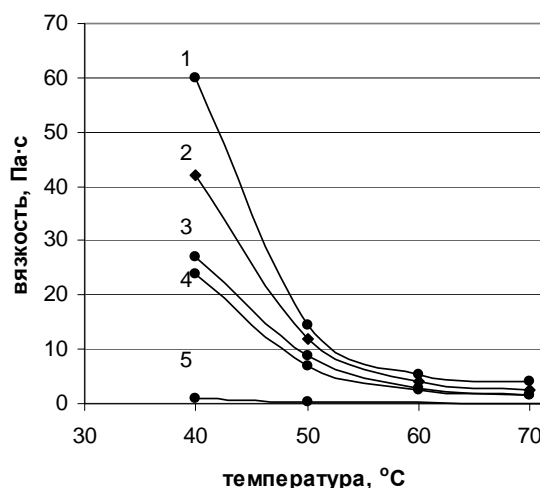


Рис 1. Зависимость вязкости ЭХД, DER-330 и смесей ЭХД + DER-330 от температуры при разном содержании DER-330.

1 – 0 мас. %, 2 – 10 мас. %, 3 – 20 мас. %;
4 – 30 мас. % и 5 – 100 мас. %.

На рис. 2 приведены зависимости вязкости ЭХД от содержания активного разбавителя марки ДЭГ-1 при разных температурах.

Наибольшее снижение вязкости наблюдается при низких температурах (40-50°C). При добавлении ДЭГ-1 в количестве 10 мас. % в хлорсодержащий ЭО вязкость снижается в 3.5 раза, а при дальнейшем увеличении концентрации до 30 мас. % в 15-30 раз. Повышение температуры более 60°C заметно снижает этот эффект. Введение DER-330 оказывает меньшее влияние на снижение вязкости ЭХД по сравнению с ДЭГ-1. Достаточно низкой вязкости эпоксидного связующего, необходимой для проведения процесса пропитки, можно достичь при введении ДЭГ-1 в количестве 20-30 мас. % при 60°C и 10-20 мас. % при 70°C.

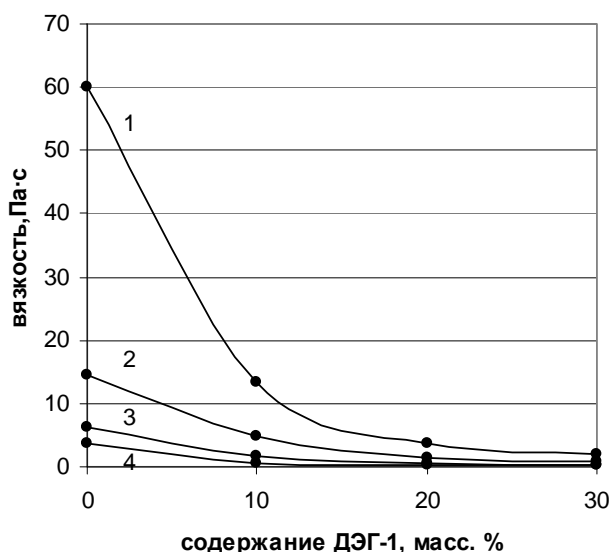


Рис. 2. Зависимость вязкости системы ЭХД + ДЭГ-1 от содержания ДЭГ-1 и температуры. 1 – 40°C, 2 – 50°C, 3 – 60°C и 4 – 70°C.

В полулогарифмических координатах (рис. 3) все зависимости вязкости ЭХД от содержания низковязких модификаторов и ЭО адекватно описываются формулой:

$$\lg \eta_{\text{см}} = \varphi_1 \lg \eta_1 + \varphi_2 \lg \eta_2,$$

где $\eta_{\text{см}}$, η_1 , и η_2 – вязкость смеси, эпоксидного хлорсодержащего олигомера ЭХД и низковязкого ЭО – DER-330 и активного растворителя –

ДЭГ-1 соответственно; φ_1 , φ_2 – содержание исходных компонентов в смеси (масс. д.).

Аналогичные данные были ранее получены для смесей диановых ЭО с различными молекулярными массами и ММР [13].

Введение в высоковязкие ЭО жидких низковязких отвердителей также приводит на начальных стадиях процесса переработки к снижению вязкости системы. Для снижения вязкости и температуры переработки композиций на основе ЭХД в связующее вводили жидкий отвердитель изо-МТГФА в количестве 48 мас.%. Композиция достигает низкой вязкости – 0.6 Па·с уже при 40°C, а с повышением температуры до 60°C значение вязкости снижается до 0.1 Па·с, что способствует повышению качества пропитки волокнистых наполнителей.

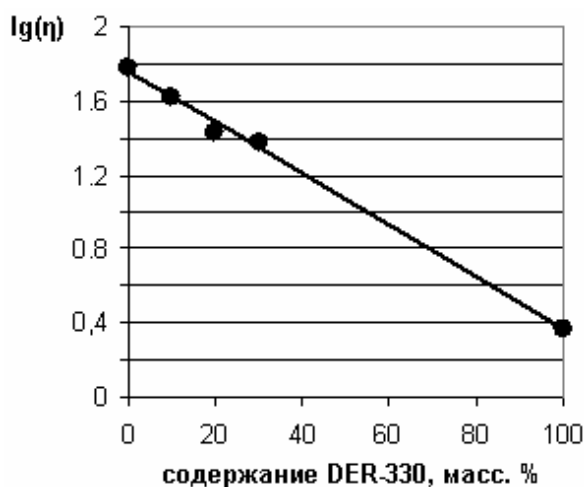


Рис. 3. Зависимость логарифма вязкости смесей ЭХД + DER-330 при 40°C от состава.

В состав эпоксидного связующего с жидким отвердителем можно вводить другие более вязкие добавки для улучшения физико-химических, физико-механических и других свойств полимерной матрицы без существенного повышения его вязкости.

Для различных систем на основе ЭХД были определены значения энергии активации ($E_{\text{ак}}$) вязкого течения (табл. 2).

Таблица 2. Вязкость и энергия активации процесса течения ЭХД + модификатор

Температура, °C	Вязкость (Па с) ЭХД без модификаторов	Вязкость ЭХД + модификатор (Па с) при содержании, мас. %					
		DER-330			ДЭГ-1		
		10	20	30	10	20	30
40	60	42	27	24	13.5	3.6	1.92
50	14.5	12	8.7	6.9	4.8	1.5	0.85
60	5.3	4.2	2.8	2.5	1.8	0.65	0.41
$E_{\text{ак}}$, кДж/моль	108	105	98	98	87	74	67

Установлено, что при введении низковязкого DER-330 в количестве 30 мас. % в высоковязкий ЭО марки ЭХД вязкость композиции при 60°C снижается с 5.3 до 2.5 Па·с, а при ДЭГ-1 (до 30 мас. %) – с 6.3 до

0.41 Па·с и при введении изо-МТГФА (48 мас. %) с 0.6 до 0.1 Па·с.

Особенности организации технологического процесса пропитки волокнистых наполнителей требуют снижения вязкости эпоксидного

связующего на основе хлорсодержащего ЭО марки ЭХД до величины 0.5-1.0 Па с. Проведенные исследования показали, что наиболее эффективное снижение вязкости достигается при введении жидкого низковязкого отвердителя изо-МТГФА. Использование для ЭХД модификаторов (ДЭГ-1 и DER-330) в количестве 10-20 мас. % также способствует снижению вязкости и позволяет регулировать технологические и эксплуатационные свойства эпоксидных связующих.

Из полученных реологических данных следует, что технологический процесс пропитки волокнистых наполнителей полимерными связующими на основе модифицированной хлор-содержащей ЭХД необходимо вести при 60°C и достаточно низких значениях вязкости, что позволяет получать ПКМ с пористостью не более 2%.

Предложены оптимальные составы полимерных связующих с низкой вязкостью на основе высоковязкого хлорсодержащего эпоксидного олигомера марки ЭХД с жидким отвердителем изо - МТГФА: ЭХД + 10 мас. % ДЭГ-1, ЭХД + до 30 мас. % DER-330. Снижение вязкости полимерного связующего на основе ЭХД приводит к снижению угла и улучшению смачивания, например, стеклянных волокон, при получении изделий из стеклопластиков методом намотки.

Таким образом, получение эпоксидных связующих на основе высоковязкой ЭХД с регулируемыми технологическими и эксплуатационными характеристиками предполагает использование жидкого низковязкого отвердителя – изо-МТГФА и модификаторов – низковязкого ЭО (DER-330) и активного разбавителя – алифатического ЭО марки ДЭГ-1, взятых в оптимальном соотношении.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Коршак В.В. Термостойкие полимеры. – М.: Наука, 1969. 411 с.
2. Чернин И.З., Смахов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. – М.: Химия, 1982. 232 с.
3. Туисов А.Г., Белоусов А.М. Исследование влияния модификатора эпоксидного связующего для стеклопластиков активным разбавителем ДЭГ-1 // Ползуновский вестник. 2007. № 4. С. 186–190.
4. Morell M., Erber M., Ramis X., Ferrando F., Voit B., Serra A. New epoxy thermosets modified hyperbranched poly (ester-amide) of different molecular weight // European Polymer Journal. 2010. № 46. С. 1498–1509.
5. Зайцев Ю.С., Кочергин Ю.С., Пактер М.К., Кучер Р.В. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции. – Киев: Наук. Думка, 1990. 200 с.
6. Кочнова З.А., Жаворонок Е.С., Чалых А.Е. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты. – М.: Пэйн-Медиа, 2006. 200 с.
7. Хозин В. Г. Усиление эпоксидных олигомеров. – Казань: Изд-во ПИК «Дом печати», 2004. 446 с.
8. Белых А.Г., Ситников П.А., Васенева И.Н. Разработка новых эпоксиполимерных композиционных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками // Институт химии Коми НЦ УрО РАН. Ежегодник. 2009. С. 47–50.
9. Татаринцева О.С., Ходакова Н.Н., Ильясов С.Г. Разработка тепло- и водостойкого связующего для базальтопластика. // Ползуновский вестник. 2008. № 3. С. 223–227.
10. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. – М.: Химия, 1979. 304 с.
11. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения. – СПб.: Профессия, 2007. 560 с.
12. Суриков П.В., Трофимов А.Н., Кохан Е.И., Симонов-Емельянов И.Д., Щеулова Л.К. Влияние молекулярной массы и молекулярно-массового распределения на реологические свойства эпоксидных олигомеров // Вестник МИТХТ. 2009. Т.4. № 5. С. 87–90.
13. Суриков П.В., Трофимов А.Н., Кохан Е.И., Симонов-Емельянов И.Д., Щеулова Л.К., Кандырин Л.Б. Влияние молекулярных характеристик эпоксидных олигомеров и их смесей на реологические свойства // Пластические массы. 2009. № 9. С. 3–7.